

23091  
①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 45 376 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:  
**C 22 C 29/02**  
C 22 C 29/16

⑳ Aktenzeichen: 198 45 376.0  
㉔ Anmeldetag: 2. 10. 1998  
㉕ Offenlegungstag: 13. 1. 2000

DE 198 45 376 A 1

⑥⑥ Innere Priorität:  
198 30 385. 8 08. 07. 1998

⑦1 Anmelder:  
Widia GmbH, 45145 Essen, DE

⑦1 Vertreter:  
Vomberg, F., Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 42653 Solingen

⑦2 Erfinder:  
Chen, Limin, Dipl.-Ing. Dr.techn., Wien, AT;  
Lengauer, Walter, Prof. Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn.,  
Leobendorf, AT; Daub, Hans Werner, Dipl.-Ing.,  
51061 Köln, DE; Dreyer, Klaus, Dr., 45138 Essen, DE;  
Kassel, Dieter, Dipl.-Min., 58456 Witten, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:

DE	39 36 129 C2
DE	27 17 842 A1
US	51 81 953
EP	06 97 465 A1
EP	06 87 744 A2
EP	06 35 580 A1
EP	06 03 143 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Hartmetall- oder Cermet-Körper

⑤7 Die Erfindung betrifft einen Hartmetall- oder Cermet-Körper mit einer Hartstoffphase aus WC und/oder mindestens einem Carbide, Nitrid, Carbonitrid und/oder Oxycarbonitrid mindestens eines der Elemente der IVa-, Va- oder VIa Gruppe des Periodensystems, und mit einer Binderphase aus Eisen, Cobalt und/oder Nickel, wobei der Anteil der Binderphase 3 bis 25 Massen-% beträgt, mit einem aus mehreren Schichten mit jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung bestehenden Randbereich.

Erfindungsgemäß beträgt der WC-Anteil an der Hartstoffphase mindestens 10 Massen-%, maximal 96 Massen-%, wobei

a) in einer äußeren, sich an die Körperoberfläche oder an eine Randzone mit einer Eindringtiefe von 1 µm bis maximal 3 µm anschließenden und bis in eine Tiefe zwischen 10 µm bis 200 µm reichenden Schicht in der Hartstoffphase der Wolfram- und der Binderphasenanteil maximal das 0,8fache des sich aus der Gesamtzusammensetzung ergebenden Anteiles beträgt und in dieser Schicht der Wolfram- und der Binderphasenanteil zum Körperinneren hin im wesentlichen kontinuierlich ansteigt und der Stickstoffanteil zum Körperinneren hin im wesentlichen kontinuierlich abfällt,

b) daß in einer darunterliegenden mittleren Schicht einer Dicke zwischen 20 µm und 400 µm die Wolfram- und Binderphasengehalte mit fortschreitender Eindringtiefe ein Maximum und die Gehalte an Elementen der IVa- und/oder Va-Gruppe des Periodensystems ein Minimum durchlaufen und

c) daß in einer dritten untersten Schicht, die bis zu ...

DE 198 45 376 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Hartmetall- oder Cermet-Körper mit einer Hartstoffphase aus WC und/oder mindestens einem Carbide, Nitrid, Carbonitrid und/oder Oxycarbonitrid mindestens eines der Elemente der IVa-, Va- oder VIa-Gruppe des Periodensystemes, und mit einer Binderphase aus Eisen, Cobalt, und/oder Nickel, wobei der Anteil der Binderphase 3 bis 25 Massen-% beträgt, mit einem aus mehreren Schichten mit jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung bestehenden Randbereich.

Körper der genannten Art sind aus den nachfolgenden drei Druckschriften grundsätzlich bekannt.

So beschreibt die EP 0 635 580 A1 eine Stickstoff enthaltende Sinterhartmetalllegierung, die aus einer Nickel und Cobalt enthaltenden Binderphase und einer Hartstoffphase besteht, die sich aus Carbiden von wenigstens zwei Arten von Übergangsmetallen aus den Gruppen IVa, Va und VIa des Periodensystemes zusammensetzt. Die Binderphase ist in einer Eindringtiefe von 3 µm bis 500 µm um das 1,1- bis 4fache größer als der Binderphasenanteil an der Gesamtzusammensetzung des Körpers. Zu größeren Eindringtiefen bis 800 µm nimmt die Binderphase auf einen mittleren Wert ab. In der Oberflächenrandzone mit einer Eindringtiefe von maximal 3 µm liegt der Binderphasenanteil maximal 10% unter dem höchsten Wert, den die Binderphase in dem vorgenannten Bereich zwischen 3 µm und 500 µm lokal erreicht. Die Hartstoffphase besteht aus einer Zusammensetzung  $Ti_xW_yM_z$ , wobei M ein Übergangsmetall der IVa- bis VIa-Gruppe des Periodensystemes, aber nicht Titan oder Wolfram ist. Die Stoffanteile erfüllen die Beziehung  $x + y + z = 1$ , wobei  $0,5 < x \leq 0,95$  und  $0,05 < y \leq 0,5$  sein soll. Der Titananteil in der Oberflächenzone beträgt mindestens das 1,01fache des mittleren Titananteiles in der Legierungszusammensetzung. Der Wolframanteil liegt in diesem Oberflächenbereich zwischen dem 0,1- und dem 0,9fachen des mittleren Wolframanteiles der Gesamtlegierung. Bis zu einer Eindringtiefe von 800 µm gehen der Wolfram und der Titananteil auf mittlere Werte über. Der sich an die Körperoberfläche anschließende Randzonenbereich ist entweder WC-partikelfrei oder es liegen WC-Partikel in einer geringen Menge vor, die 0,1 Vol.-% in dem Oberflächenbereich nicht übersteigen.

Die EP 0 687 744 A2 beschreibt ebenfalls eine Stickstoff enthaltende Sinterhartmetalllegierung mit wenigstens 75 Gew.-% und maximal 95 Gew.-% Hartphasenanteil, der Titan, ein Element der Gruppe VIa des Periodensystemes und WC, Rest Binderphase aus Nickel und Cobalt enthält. Die Legierung enthält 5 Gew.-% bis 60 Gew.-% Titan in Form von TiC und 30 Gew.-% bis 70 Gew.-% eines Metalles in Form eines Metallecarbides. Das Atomverhältnis des Stickstoffes zu der Gesamtmenge an Kohlenstoff und Stickstoff in der Hartphase liegt zwischen 0,2 und 0,5. Die so bestimmte Sinterhartmetalllegierung besitzt eine weiche, äußerste Oberflächenschicht, die aus einer Binderphase und WC besteht. Unter dieser äußersten Schicht liegt eine 3 µm bis 30 µm dicke Schicht, die im wesentlichen aus WC mit geringen Bindermetallanteilen bestehen soll.

Die EP 0 822 265 A2 beschreibt ebenfalls eine Stickstoff enthaltende Sinterhartmetalllegierung mit einer WC einschließenden Hartstoffphase, die ferner Carbide, Nitride oder Carbonitride wenigstens eines der Elemente der Gruppen IVa bis VIa des Periodensystemes oder entsprechende Carbonitride hiervon neben einer Binderphase besitzt, die hauptsächlich aus Nickel und Cobalt besteht. Der beschriebene Sinterkörper weist einen Randbereich auf, der sich in drei Schichten aufteilt, wovon die äußerste Schicht einen WC-Gehalt zwischen 0 und 30 Vol.-%, Rest Binderphase

aufweist, die mittlere Schicht 50 Vol.-% bis 100 Vol.-% WC, Rest Binderphase und eine dritte unterste Schicht mit einem WC-Volumenanteil zwischen 0 und 30 Vol.-%, Rest Binder. Die äußerste sowie die unterste Schicht haben eine zwischen 0,1 µm und 10 µm liegende Dicke, während die mittlere Schicht eine Dicke zwischen 0,5 µm und 10 µm aufweist. Alle vorgenannten Sinterkörper sollen aufgrund ihrer verbesserten mechanischen Eigenschaften als Schneidwerkzeuge verwendbar sein.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, den eingangs genannten Körper dahingehend weiterzuentwickeln, daß dieser ohne weitere Beschichtung als Schneideinsatz eine hohe Verschleiß- und Schneidfestigkeit aufweist. Ferner soll ein Verfahren zur Herstellung solcher Körper angegeben werden.

Diese Aufgabe wird durch einen Hartmetall- oder Cermet-Körper nach Anspruch 1 oder 4 sowie durch ein Verfahren nach Anspruch 8 oder 9 gelöst.

Weiterbildungen der Hartmetallkörper und des Verfahrens sind in den jeweiligen Unteransprüchen beschrieben.

Der nach Anspruch 1 gekennzeichnete Hartmetall- oder Cermet-Körper zeichnet sich dadurch aus, daß der WC-Anteil an der Hartstoffphase mindestens 10 Massen-% und maximal 96 Massen-% beträgt und daß in dem Randbereich drei Schichten bestehen, wovon

- a) in einer äußeren, sich an die Körperoberfläche anschließenden und bis zu einer Tiefe zwischen 2 µm und 30 µm reichenden ersten Schicht eine im wesentlichen binderphasenfreie, vorzugsweise völlig binderphasenfreie Carbonitridphase vorliegt, die
- b) an eine darunterliegende mittlere Schicht mit einer Dicke von 5 µm bis 150 µm aus einer im wesentlichen reinen WC-Co-Zusammensetzung angrenzt und daß
- c) in einer dritten untersten Schicht mit einer Dicke von mindestens 10 µm und maximal 650 µm die Anteile der Binderphase und der IVa- und/oder Va-Elemente auf den im Körperinneren vorliegenden, im wesentlichen konstanten Wert ansteigen und der Wolframanteil auf den im Körperinneren im wesentlichen konstanten Wert abfällt.

Die unterschiedlichen Schichten des vorbeschriebenen Sinterkörpers gehen (quasi) diskontinuierlich ineinander über, wobei vorzugsweise als Metall der Carbonitridphase Titan verwendet wird. Der Gehalt an Titan und/oder einem weiteren Element der IVa- bis VIa-Gruppe des Periodensystemes, Wolfram ausgenommen, ist in der genannten äußeren Schicht maximal, fällt dann beim Übergang in die mittlere Schicht steil auf einen minimalen Wert ab und steigt beim Übergang zu der dritten untersten Schicht bis zu einer Eindringtiefe, von der Oberfläche gemessen, von ca. 800 µm allmählich auf einen mittleren, dem Anteil an der Gesamtzusammensetzung entsprechenden Wert im Körperinneren wieder an, der jedoch unterhalb des Titan- oder sonstigen Metallanteiles in der äußeren Schicht liegt. In entsprechender Weise ist der Stickstoffgehalt in der mittleren Schicht minimal und steigt beim Übergang in die äußerste Schicht auf Anteile an, die über dem durchschnittlichen Stickstoffgehalt der Legierung liegen, die im Kerninneren vorhanden sind. Hierzu entgegengesetzt steigen beim Übergang von der äußersten Schicht zur mittleren Schicht die Gehalte an Wolfram und Cobalt deutlich an. Die Hartstoffphase WC kann ggf. erst beim Sintern aus  $(Ti,W)C$  oder  $(Ti,W)(C,N)$  gebildet werden. Auch kann das Wolfram in der WC-Phase ganz oder teilweise durch MoC ersetzt sein, was ggf. erst beim Sintern aus  $(Ti,Mo)C$  oder  $(Ti,Mo)(C,N)$  gebildet wird.

Vorzugsweise beträgt der Binderphasengehalt in der mittleren Schicht maximal das 0,9fache des Binderphasengehaltes im Körperinneren, während der Wolframanteil in dieser mittleren Schicht mindestens das 1,1fache des im Körperinneren liegenden Wolframanteiles beträgt.

Bei der erfindungsgemäßen Ausführungsform nach Anspruch 4 sind dagegen keine scharfen Trennungen zwischen den einzelnen Schichten (Zonen) gegeben, vielmehr ändern sich die jeweiligen Metall- und Nichtmetallanteile der Legierung graduell über weite Übergangsbereiche. Die Legierung nach Anspruch 4 ist dadurch gekennzeichnet, daß der WC-Anteil an der Hartstoffphase mindestens 10 Massen-% und maximal 96 Massen-% beträgt und daß die drei den Randbereich bildenden Schichten folgende Bedingungen erfüllen:

In einer äußeren, sich an die Körperoberfläche oder an eine Randzone mit einer Eindringtiefe von 1 bis maximal 3 µm anschließenden und bis in eine Tiefe zwischen 10 µm bis 200 µm reichenden Schicht beträgt der Wolfram- und der Binderphasenanteil maximal das 0,8fache des sich aus der Gesamtzusammensetzung ergebenden Anteiles. In dieser Schicht steigt der Wolfram- und der Binderphasenanteil zum Körperinneren hin im wesentlichen kontinuierlich an, wohingegen der Stickstoffanteil zum Körperinneren hin im wesentlichen kontinuierlich abfällt. In einer darunterliegenden mittleren Schicht einer Dicke zwischen 20 µm und 400 µm durchlaufen mit fortschreitender Eindringtiefe die Wolfram- und die Binderphasengehalte ein Maximum und die Gehalte an Elementen der IVa- und/oder Va-Gruppe des Periodensystemes ein Minimum. In einer dritten untersten Schicht, die bis zu einer von der Körperoberfläche gemessenen Eindringtiefe von maximal 1 mm reicht, fallen die Wolfram- und Binderphasenanteile auf im wesentlichen konstante Werte im Körperinneren ab, die dem Anteil an der Gesamtzusammensetzung entsprechen, und die Gehalte an Elementen der IVa- und Va-Gruppe des Periodensystemes, insbesondere des Titans steigen auf im wesentlichen konstante Werte an. Der Stickstoffgehalt bleibt beim Übergang von der mittleren Schicht zur untersten Schicht bis ins Körperinnere im wesentlichen konstant.

Die Zusammensetzung der Legierungen der Körper nach Anspruch 1 und 4 kann bis zu 2 Massen-% – bezogen auf die Gesamtmasse des Körpers – an Chrom und/oder Molybdän enthalten. Weiterhin kann der erfindungsgemäße Körper nach Anspruch 1 oder 4 in der Hartstoffphase TiCN, vorzugsweise in einer Menge zwischen 3 Massen-% und 40 Massen-% enthalten. Ggf. kann die Hartstoffphase bis zu 40 Massen-% TiC und/oder TiN enthalten.

Bei der Herstellung der genannten Legierungskörper ist zwischen Ausgangsmischungen, die bereits Stickstoff enthalten und solchen, die Stickstoff-frei sind, zu unterscheiden. Anspruch 8 beschreibt das Verfahren zur Behandlung einer Stickstoff-freien Mischung aus Hartstoffen und Bindermetallen, vornehmlich Nickel und/oder Cobalt. Die entsprechend der gewünschten Gesamtzusammensetzung zusammengestellten Ausgangsmischungen aus Metallecarbide und Bindermetallen werden in nach dem Stand der Technik bekannter Weise gemischt, gemahlen und zu einem Grünling vorgepreßt. Dieser vorgeformte Körper wird bis mindestens 1200°C in einem Vakuum oder in einer Inertgasatmosphäre aufgeheizt, bevor Kohlenstoff- und Stickstoff-haltige Gase mit einem Gasdruck von  $10^3$  bis  $10^7$  Pa, vorzugsweise von  $10^4$  Pa bis  $5 \times 10^4$  Pa in die Atmosphäre eingebracht werden und der Körper dann weiter auf Sintertemperatur erhitzt wird. Die Sintertemperatur wird mindestens 0,5 h, vorzugsweise 1 h, gehalten, bevor der Körper anschließend abgekühlt wird, wobei die beim Aufheizen ab 1200°C eingestellte, Kohlenstoff und Stickstoff enthaltende Atmosphäre

aufrechterhalten bleibt, bis in der Abkühlphase mindestens 1000°C erreicht sind.

Enthält die Ausgangsmischung Stickstoffanteile von mindestens 0,2 Massen-% bezogen auf die Hartstoffgesamtmasse, wird entweder wie vorbeschrieben verfahren. Alternativ hierzu kann das Kohlenstoff- und Stickstoff-haltige Gas auch bei höheren Temperaturen, spätestens jedoch bei Erreichen der Sintertemperatur in die Sinteratmosphäre eingelassen werden, wobei derselbe vorbeschriebene Gasdruck eingestellt wird. Bei späterem Austausch der Vakuum- oder Inertgasatmosphäre gegen die Stickstoff und/oder Kohlenstoff enthaltende Atmosphäre ist ggf. die Haltezeit der Sintertemperatur zu verlängern. In jedem Fall ist auch bei solchen Ausgangsmischungen die Kohlenstoff- und Stickstoff-haltige Atmosphäre so lange aufrechtzuerhalten, bis in der Abkühlphase mindestens 1000°C (oder ein darunterliegender Wert) erreicht sind. Unter Stickstoff-haltigen Gasen wird insbesondere  $N_2$ , unter Kohlenstoff-haltigen Gasen insbesondere  $CH_4$  verstanden.

Insbesondere zur Schaffung eines Sinterkörpers nach Anspruch 1 mit quasi-diskontinuierlichen Übergängen zwischen den einzelnen Schichten hinsichtlich der Stoffzusammensetzung in diesen Schichten wird das Verfahren nach Anspruch 10 vorgeschlagen, bei dem während oder nachdem der Körper mindestens 0,5 h auf der Sintertemperatur gehalten wird bzw. gehalten worden ist, die Temperatur (ggf. während der Abkühlphase) mindestens einmal, vorzugsweise mehrfach, um den eutektischen Schmelzpunkt oszillierend gehoben und gesenkt wird. Dies heißt, daß die eingestellte Temperatur mindestens 20°C, vorzugsweise 50°C, jeweils mindestens einmal über dem eutektischen Schmelzpunkt, d. h., dem Schmelzpunkt der Binderphase, variiert werden muß. Dies schließt auch solche Verfahrensführungen mit ein, bei denen zwischenzeitlich vor den jeweiligen Temperaturerhebungen und -absenkungen, welche die Temperaturoszillation darstellen, die jeweils höchsten oder niedrigsten Temperaturen eine kurze Zeitdauer konstant gehalten werden.

In einem konkreten Ausführungsbeispiel wird nach 0,5stündigem Halten der Temperatur auf der Sintertemperatur die Temperatur auf den eutektischen Schmelzpunkt abgesenkt, danach um 50°C angehoben, anschließend wiederum bis auf einen Wert abgesenkt, der 50°C unter dem eutektischen Punkt liegt, wonach wiederum eine Temperaturerhöhung mit nachfolgender Temperaturabsenkung um die vorbeschriebenen Werte vorgenommen wird, so daß vier Aufheiz- und Abkühlungszyklen durchlaufen werden, bevor der Körper auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Die Aufheiz- und Abkühlraten sowie die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur um den eutektischen Schmelzpunkt variiert wird, kann bis zu 10°C/min betragen. Vorzugsweise liegen die Änderungsgeschwindigkeiten der Temperatur bei der Variation um den eutektischen Schmelzpunkt zwischen 3°C/min und 5°C/min.

Nach dem Sintern kann ggf. ein heißisostatisches Pressen des Sinterkörpers angeschlossen werden.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen und den Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen

Fig. 1 eine grafische Darstellung der jeweiligen relativen Metall- und Nichtmetallanteile in Abhängigkeit von der Eindringtiefe eines ersten Legierungskörpers.

Fig. 2 eine grafische Darstellung des gewählten Temperaturverlaufes bei der Erwärmung des vorgeformten Körpers bis zur Sintertemperatur und den Temperaturverlauf in der Abkühlphase.

Fig. 3 eine Darstellung der relativen Metall- und Nichtmetallanteile in Abhängigkeit von der Eindringtiefe eines

weiteren erfindungsgemäßen Legierungskörpers und

Fig. 4 eine grafische Darstellung des Temperaturverlaufes vor, während und nach dem Sintern.

In einem ersten Ausführungsbeispiel sind 6,5 g einer Mischung aus 70% TiC und 30% TiN, 13,5 g einer Mischung aus gleichen Anteilen an TiC und TiN, 80 g WC und 11,1 g Co miteinander vermischt, gemahlen und schließlich zu einem Grünling verpreßt worden. Dieser als Grünling vorliegende Körper ist in einen Sinterautoklav gegeben worden, der anschließend entsprechend dem aus Fig. 2 entnehmbaren Temperaturverlauf unterzogen worden ist. Zunächst wurde der Grünling ca. 6 Stunden, d. h. bis zum Zeitpunkt  $t_1$ , mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $1,2^\circ\text{C}/\text{min}$  aufgeheizt, wonach die Aufheizgeschwindigkeit auf  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  erhöht worden ist, bis nach knapp 9 Stunden (Zeitpunkt  $t_2$ ) eine Temperatur von  $1260^\circ\text{C}$  erreicht war. Bis dahin herrschte in dem Sinterautoklav ein Vakuum bzw. ein geringer Druck von 10 Pa. Anschließend ist in den Sinterautoklaven bei  $1260^\circ\text{C}$  Stickstoff unter einem Druck von  $5 \times 10^4$  Pa eingelassen worden. Diese Sinteratmosphäre ist bei gleichbleibender Temperatur 2 Stunden bis zum Zeitpunkt  $t_3$  aufrechterhalten worden. Anschließend wurde die Stickstoffatmosphäre abgepumpt und wiederum ein Vakuum bzw. 10 Pa Druck eingestellt, bevor der Sinterkörper mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf die Sintertemperatur  $T_s$  von  $1520^\circ\text{C}$  erwärmt worden ist. Diese Sintertemperatur von  $1520^\circ\text{C}$  ist eine Stunde lang konstant gehalten worden, bevor der Körper zum Zeitpunkt  $t_4$  mit einer Geschwindigkeit von  $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $1250^\circ\text{C}$  abgekühlt worden. Hiernach in den Sinterautoklaven wiederum Stickstoff mit einem Druck von  $5 \times 10^4$  Pa eingelassen worden, wonach der Sinterkörper abermals (ab dem Zeitpunkt  $t_5$ ) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $1400^\circ\text{C}$  erwärmt worden ist, wonach mit derselben Geschwindigkeit der Körper auf  $1200^\circ\text{C}$  bis zum Zeitpunkt  $t_6$  abgekühlt wurde. Dieser Vorgang des Aufheizens auf  $1400^\circ\text{C}$  und Abkühlens auf  $1200^\circ\text{C}$  wiederholte sich insgesamt viermal unter Aufrechterhaltung der eingestellten Stickstoff-Druckatmosphäre. Anschließend, d. h. ab Zeitpunkt  $t_7$  ließ man den Sinterkörper weiterhin bis etwa  $1000^\circ\text{C}$  mit einer Abkühlgeschwindigkeit von  $3,3^\circ\text{C}/\text{min}$  abkühlen, bevor zum Zeitpunkt  $t_8$  die bis dahin geregelte Heizung abgeschaltet worden ist, bis der Ofen vollständig ausgekühlt war. Die Gesamtbehandlungsdauer lag bei ca. 26 Stunden.

Durch diese Behandlung ergaben sich die aus Fig. 1 ersichtlichen Metall- und Nichtmetallanteile Y, angegeben in Gew.-%, des Sinterkörpers in Abhängigkeit von der Eindringtiefe X, gemessen an der Probenoberfläche. Hervorzuheben ist, daß die äußere Schicht im wesentlichen aus TiCN bestand, während Wolfram und Cobalt als Binder in dieser Außenschicht nicht nachweisbar waren. In einer mittleren Schicht lag ein fast reines hexagonales WC-Co-Gefüge (ohne TiC(N)-Anteile) vor. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, fällt der Titan- wie auch der Stickstoffgehalt im Grenzbereich von der äußersten Schicht zur mittleren Schicht stark ab und steigt erst im Grenzbereich der mittleren Schicht zur untersten Schicht wieder an. In diesem Übergangsbereich von der mittleren zur äußersten Schicht sinkt der Wolframgehalt ebenso auf einen mittleren Wert ab wie der Co-Gehalt auf den mittleren Wert (weiter) ansteigt. Bei Eindringtiefen  $> 50 \mu\text{m}$  lagen die jeweils quantitativ ausgewiesenen Konzentrationen vor.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel sind 14,5 g einer Mischung aus 70% TiC und 30% TiN sowie 28,5 g einer Mischung aus gleich großen Anteilen an TiC und TiN mit 57 g WC und 11,1 g Co vermengt und in üblicher Weise bis zu einem vorgepreßten Grünling vorbehandelt worden. Dieser Grünling ist dann in einem Sinterautoklaven dem aus

Fig. 4 ersichtlichen Temperaturverlauf unterzogen worden. Zunächst wurde der Körper ca. 6 Stunden bis zum Zeitpunkt  $t_1$  mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $1,2^\circ\text{C}/\text{min}$  erwärmt, wonach die Aufheizgeschwindigkeit auf  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  bis zu einer Temperatur von  $1260^\circ\text{C}$  gesteigert worden ist, die zum Zeitpunkt  $t_2$  erreicht war. Diese Temperatur ist ca. eine Stunde bis zum Zeitpunkt  $t_3$  gehalten worden, wonach abermals eine Aufheizung mit einer Aufheizgeschwindigkeit von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $1500^\circ\text{C}$  eingestellt worden ist, die zum Zeitpunkt  $t_4$  erreicht war. Bis zu diesem Zeitpunkt  $t_4$  herrschte im Sinterautoklaven ein Vakuum bzw. ein minimaler Druck von 10 Pa. Mit Erreichen der Sintertemperatur von  $1500^\circ\text{C}$  ist Stickstoff mit einem Druck von  $5 \times 10^4$  Pa eingelassen worden. Die so eingestellte Stickstoffatmosphäre ist im folgenden bis zum Schluß aufrechterhalten worden. Die Sintertemperatur wurde etwa eine Stunde bis zum Zeitpunkt  $t_5$  gehalten, bevor der fertig gesinterte Körper einer Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  unterzogen worden ist, bis etwa  $1000^\circ\text{C}$  zum Zeitpunkt  $t_6$  erreicht wurden. Hiernach wurde die Heizung abgestellt und der Ofen kühlte auf Raumtemperatur aus.

Das sich durch die vorbeschriebene Behandlung erzielte Randbereichsprofil, bei dem die Metall- und Nichtmetallanteile Y, gemessen in Gew.-%, gegen die Eindringtiefe X, gemessen von der Probenoberfläche, aufgetragen sind, ergibt sich aus Fig. 3. Abgesehen von einer dünnen, maximal  $1 \mu\text{m}$  bis  $3 \mu\text{m}$  Eindringtiefe reichenden Randzone, die hier außer Betracht bleiben soll, ergab sich folgender Schichtaufbau: Eine erste Randschicht wies geringe Wolfram- und Cobalt-Anteile auf, die mit wachsender Eindringtiefe kontinuierlich anstiegen und in einer mittleren Schicht ein Maximum durchliefen. In demselben Maße wie Wolfram- und Cobalt-Anteile in der mittleren Schicht ein Maximum durchlaufen, durchläuft der Titan-Gehalt ein Minimum. Im Übergangsbereich von dieser mittleren Schicht zu der untersten Schicht, die bis ca. 1 mm Eindringtiefe reicht, fallen die Wolfram- und die Cobalt-Anteile auf die sich aus der Ausgangsmischung ergebenden mittleren Werte im Körperinneren ab, während der Titangehalt in entsprechender Weise ansteigt. Der Stickstoffgehalt fällt (abgesehen von einer dünnen maximal  $3 \mu\text{m}$  dicken Randschicht) mit größer werdender Eindringtiefe kontinuierlich ab und erreicht in einer Eindringtiefe von ca.  $50 \mu\text{m}$  den mittleren Wert, der sich aus der Legierungszusammenstellung gemäß Ausgangsmischung ergibt. Die jeweils mittleren Konzentrationen sind quantitativ (in Gewichtsprozent) ausgewiesen.

Die in den vorbeschriebenen Ausführungsbeispielen behandelten Cermets unterscheiden sich entsprechend den Fig. 1 und 3 im wesentlichen durch die Übergänge von der äußersten Schicht zur mittleren bzw. von der mittleren zur untersten Schicht, die im erstbeschriebenen Fall quasi-diskontinuierlich, d. h., mit steilen Anstiegs- und Abstiegsflanken der jeweiligen Gehalte der Metalle und Nichtmetalle in den Übergangsbereichen verlaufen, während die Übergänge beim zweiten Beispiel deutlich geringere Anstiege bzw. Gradienten aufweisen.

In weiteren Ausführungsbeispielen sind auch Hartmetalle hergestellt worden, bei denen die Ausgangsmischungen zwischen 53 und 66 g WC, 4 bis 17 g W, 30 g TiC und 11,1 g Co enthalten haben. Ebenso ist es möglich, von Hartstoffen des Types (Ti,W)C bzw. (Ti,W) (C,N) bzw. WC, TiC, TiN oder WC, C und Co als jeweilige Ausgangsmischungen zu verwenden. Je nach Behandlung und Zusammensetzung der Ausgangsmischung kann die jeweilige Dicke der drei Schichten im Randbereich gezielt eingestellt werden.

1. Hartmetall- oder Cermet-Körper mit einer Hartstoffphase aus WC und/oder mindestens einem Carbide, Nitrid, Carbonitrid und/oder Oxicarbonitrid mindestens eines der Elemente der IVa-, Va- oder VIA-Gruppe des Periodensystemes und mit einer Binderphase aus Fe, Co und/oder Ni, wobei der Anteil der Binderphase 3 bis 25 Massen-% beträgt, mit einem aus mehreren Schichten mit jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung bestehenden Randbereich, **dadurch gekennzeichnet**, daß der WC-Anteil an der Hartstoffphase mindestens 10 Massen-% und maximal 96 Massen-% beträgt und daß

- a) in einer äußeren, sich an die Körperoberfläche anschließenden und bis zu einer Tiefe zwischen 2 µm und 30 µm reichenden ersten Schicht eine im wesentlichen binderphasenfreie, vorzugsweise völlig binderphasenfreie Carbonitridphase vorliegt, die
- b) an eine darunterliegende mittlere Schicht mit einer Dicke von 5 µm bis 150 µm aus einer im wesentlichen reinen WC-Co-Zusammensetzung angrenzt und daß
- c) in einer dritten untersten Schicht mit einer Dicke von mindestens 10 µm und maximal 650 µm die Anteile der Binderphase und der IVa- und/oder Va-Elemente auf den im Körperinneren vorliegenden, im wesentlichen konstanten Wert ansteigen und der Wolfram-Anteil auf den im Körperinneren im wesentlichen konstanten Wert abfällt.

2. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bindergehalt in der mittleren Schicht maximal das 0,9fache des Bindergehaltes im Körperinneren beträgt und/oder daß der Wolframanteil mindestens das 1,1fache des im Körperinneren vorliegenden Wolframanteiles beträgt.

3. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoff-Anteil zumindest bereichsweise von der außenliegenden Grenze der mittleren Schicht zur äußeren Schicht nach außen hin ansteigt.

4. Hartmetall- oder Cermet-Körper mit einer Hartstoffphase aus WC und/oder mindestens einem Carbide, Nitrid, Carbonitrid und/oder Oxicarbonitrid mindestens eines der Elemente der IVa-, Va- oder VIA-Gruppe des Periodensystemes und mit einer Binderphase aus Fe, Co und/oder Ni, wobei der Anteil der Binderphase 3 bis 25 Massen-% beträgt, mit einem aus mehreren Schichten mit jeweils unterschiedlicher Zusammensetzung bestehenden Randbereich, **dadurch gekennzeichnet**, daß der WC-Anteil an der Hartstoffphase mindestens 10 Massen-% und maximal 96 Massen-% beträgt und daß

- a) in einer äußeren, sich an die Körperoberfläche oder an eine Randzone mit einer Eindringtiefe von 1 µm bis maximal 3 µm anschließenden und bis in eine Tiefe zwischen 10 µm bis 200 µm reichenden Schicht in der Hartstoffphase der Wolfram- und der Binderphasenanteil maximal das 0,8fache des sich aus der Gesamtzusammensetzung ergebenden Anteiles beträgt und in dieser Schicht der Wolfram- und der Binderphasenanteil zum Körperinneren hin im wesentlichen kontinuierlich ansteigt und der Stickstoffanteil zum Körperinneren hin im wesentlichen kontinuierlich abfällt,
- b) daß in einer darunterliegenden mittleren

Schicht einer Dicke zwischen 20 µm und 400 µm die Wolfram- und Binderphasengehalte mit fortschreitender Eindringtiefe ein Maximum und die Gehalte an Elementen der IVa- und/oder Va-Gruppe des Periodensystemes ein Minimum durchlaufen und

c) daß in einer dritten untersten Schicht, die bis zu einer von der Körperoberfläche gemessenen Eindringtiefe bis maximal 1 mm reicht, die Wolfram- und Binderphasenanteile auf im wesentlichen konstante Werte im Körperinneren abfallen und die Gehalte an Elementen der IVa- und/oder Va-Gruppe des Periodensystemes auf im wesentlichen konstante Werte ansteigen.

5. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoff- und/oder Binderphase bis zu 2 Massen-% bezogen auf die Gesamtmasse des Körpers an Cr und/oder Mo enthält.

6. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffphase TiCN in einer Menge zwischen 3 Massen-% und 40 Massen-% enthält.

7. Hartmetall- oder Cermet-Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Hartstoffphase bis zu 40 Massen-% TiC und/oder TiN enthält.

8. Verfahren zur Herstellung eines Hartmetall- oder Cermet-Körpers nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Stickstoff-freie Mischung aus Hartstoffen und Bindemetallen zu einem Körper (Grünling) vorgeformt und bis mindestens 1200°C in einem Vakuum oder in einer Inertgasatmosphäre aufgeheizt wird, daß anschließend zumindest zeitweise Stickstoff- und ggf. Kohlenstoff-haltige Gase mit einem Gasdruck von  $10^3$  bis  $10^7$  Pa, vorzugsweise von  $10^4$  Pa bis  $5 \times 10^4$  Pa, in die Atmosphäre eingebracht werden und der Körper dann weiter auf die Sintertemperatur erhitzt wird, anschließend mindestens 0,5 h, vorzugsweise 1 h, der Körper gesintert und anschließend abgekühlt wird, wobei die beim Aufheizen ab 1200°C zumindest zeitweise eingestellte Stickstoff enthaltende Gasatmosphäre aufrechterhalten bleibt, bis in der Abkühlphase mindestens 1000°C erreicht sind.

9. Verfahren zur Herstellung eines Hartmetall- oder Cermet-Körpers nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine mindestens 0,2 Massen-% Stickstoff - bezogen auf die Hartstoffgesamtmasse - enthaltende Mischung aus Hartstoffen und Bindemetallen zu einem Körper (Grünling) vorgeformt und auf die Sintertemperatur erwärmt wird, wobei die während des Aufheizens eingestellte Inertgas- oder Vakuumatmosphäre ab Erreichen einer Temperatur zwischen 1200°C und der Sintertemperatur zumindest zeitweise durch Einlaß von Stickstoff und ggf. zusätzlich Kohlenstoff enthaltenden Gasen unter einem Druck von  $10^3$  bis  $10^7$  Pa, vorzugsweise von  $10^4$  Pa bis  $5 \times 10^4$  Pa gegen diese Gasdruckatmosphäre ausgetauscht wird, daß der Körper mindestens 0,5 h, vorzugsweise 1 h, gesintert und anschließend abgekühlt wird, wobei die beim Aufheizen ab 1200°C oder später eingestellte Stickstoff enthaltende Gasatmosphäre aufrechterhalten bleibt, bis in der Abkühlphase mindestens 1000°C erreicht sind.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, insbesondere zur Herstellung eines Hartmetall- oder Cermet-Körpers nach Ansprüchen 1 bis 3 und 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß während oder nach dem der Körper min-

destens 0,5 h auf der Sintertemperatur gehalten wird bzw. worden ist, die Temperatur (ggf. während der Abkühlphase) mindestens einmal, vorzugsweise mehrfach bei Durchlaufen des eutektischen Schmelzpunktes oszillierend um den eutektischen Schmelzpunkt diesen mindestens 20°C unter- und anschließend mindestens 20°C überschreiten, vorzugsweise jeweils mindestens 50°C variiert wird. 5

11. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufheiz- und Abkühlrate sowie die Geschwindigkeit, mit der die Temperatur den eutektischen Schmelzpunkt unter- und überschreitet, bis zu 10°C/min betragen. 10

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

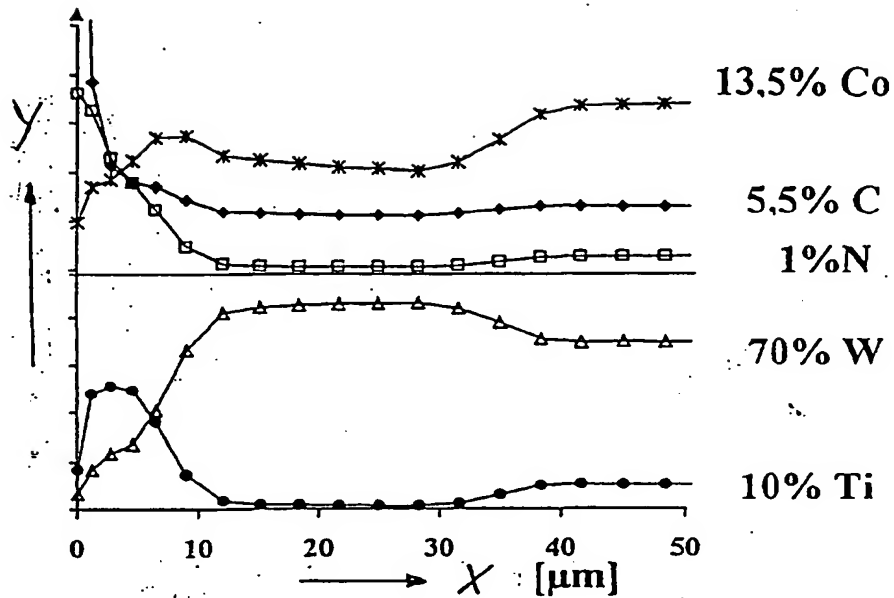


Fig. 1

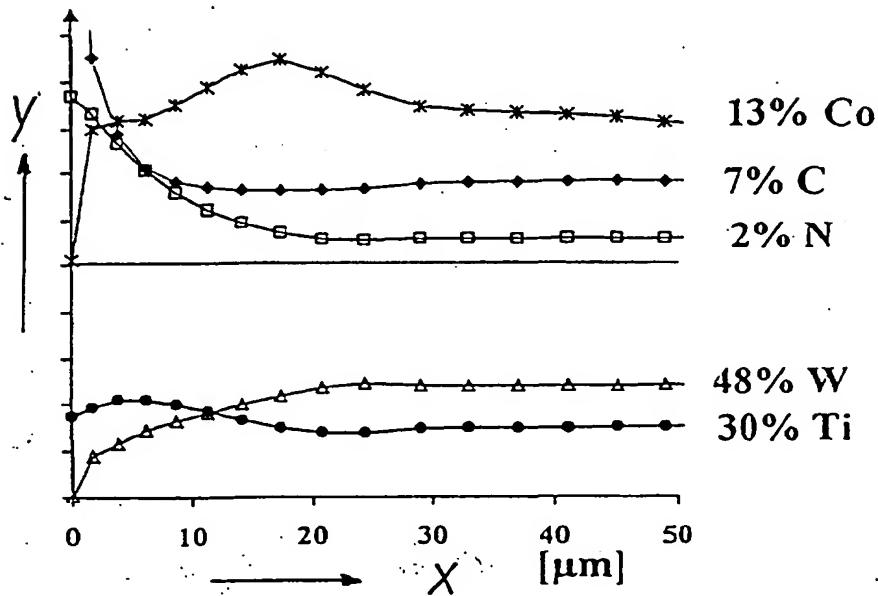


Fig. 3

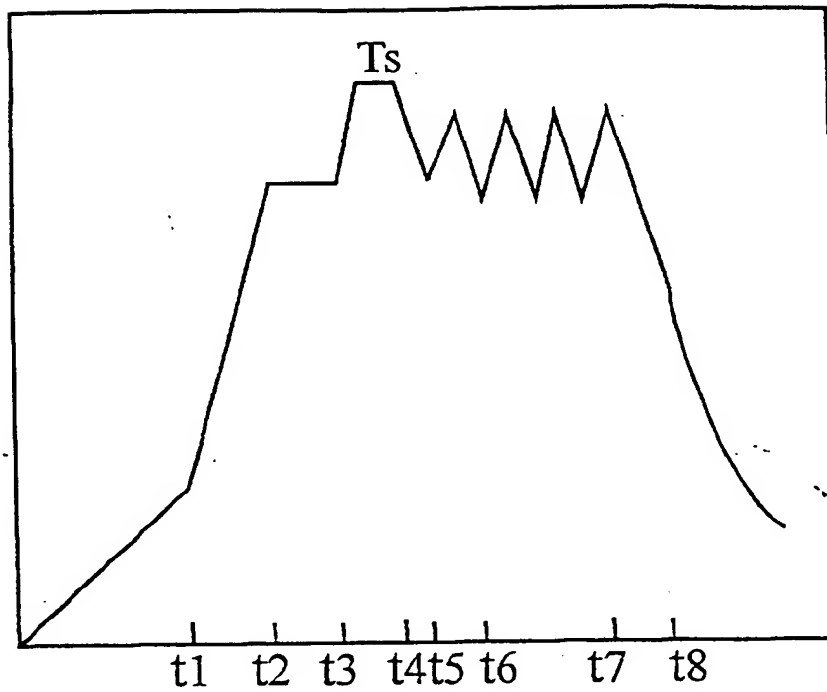


FIG.2

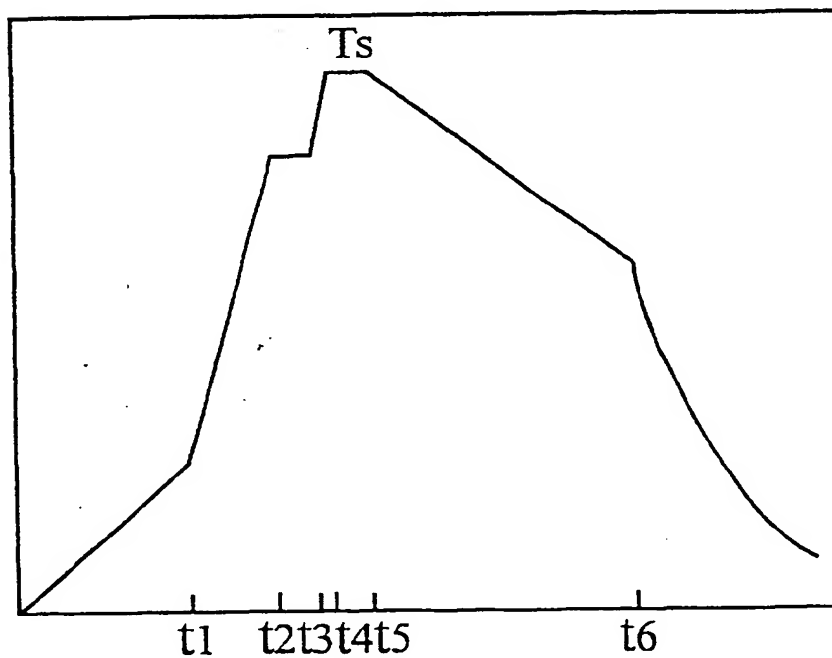


FIG.4